

河川基金助成事業

「実測とシミュレーションモデルによる 関東地方河川水中マイクロプラスチックの 存在実態把握」

助成番号：2018-5211-025

千葉工業大学 創造工学部
准教授 亀田 豊

平成30年度

目次

1. 研究の背景	1
1.1 マイクロプラスチック (MPs) の使用と問題の変遷	1
1.2 既往の代表的なMPs調査	1
1.2.1 Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments	1
1.2.2 Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan	2
1.2.3 Plastic debris in 29 Great Lakes tributaries: Relations to watershed attributes and hydrology	2
1.2.4 Wastewater Treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment	2
1.2.5 Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification	3
1.3 現在の各国の対応	3
1.3.1 EU	4
1.3.2 アメリカ	4
1.3.3 中国	4
1.3.4 日本	5
1.4 国内外の調査事情を含めた問題点の整理	6
2. 研究の目的	7
3. 研究方法	7
3.1 水中の粒径20 μ m以上のMPs調査方法の開発	7
3.2 水中の粒径20 μ m以上のMPs同定、定量自動分析方法の開発	7
3.2.1 MPs前処理方法	7
3.2.2 顕微FTIRによるMPsの同定、定量自動分析方法	8
3.3 下水及び下水処理水中の粒径20 μ m以上のMPs濃度調査及び負荷量原単位の推定	9
3.4 鶴見川における水中MPsの存在特性と縦断方向変化調査	9
3.5 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来及び口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs)の鶴見川水中濃度予測	10
3.5.1 使用したシミュレーションモデル	10

3.5.2 シミュレーション条件	10
3.5.3 洗顔料由来PE-MPsの下水処理場負荷量推定	10
3.5.4 口紅由来PE-MPsの下水処理場負荷量推定	10
3.5.5 口紅由来PE-MPsの測定方法	11
4. 結果及び考察	11
4.1 水中の粒径20 μ m以上のMPs調査方法の開発	11
4.2 水中の粒径20 μ m以上のMPs同定、定量自動分析方法の開発	12
4.3 下水及び下水処理水中の粒径20 μ m以上のMPs濃度調査及び負荷量原単位の推定	13
4.3.1 下水中の粒径20 μ m以上のMPsの目視及び顕微FTIRによる日内濃度調査比較	13
4.3.2 下水中の粒径20 μ m以上のMPsのポリマー組成	14
4.4 鶴見川における水中MPsの存在特性と縦断方向変化調査	15
4.4.1 鶴見川における水中MPs濃度とポリマー組成	15
4.4.2 鶴見川における水中MPs粒子数粒径分布及び表面積粒径分布	16
4.4.3 鶴見川河川水中のMPs以外の新規濁態汚染物質の探索	17
4.5 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来及び口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs)の鶴見川水中濃度予測及び洗顔料由来の河川水中PE-MPs寄与率推定	18
4.5.1 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来ポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs)の鶴見川水中濃度予測及び洗顔料由来の河川水中PE-MPs寄与率推定	18
4.5.2 口紅中PE-MPs測定による含有量把握	19
4.5.3 AIST-SHANELを用いた口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs)の鶴見川水中濃度予測	19
5. まとめと今後の課題	20
6. 参考文献	21

図の目次

図 1.1 中国による海洋関連 MPs 調査結果 (厦門大学王教授提供)	4
図 1.2 環境省による沿岸海域における漂流・海底ゴミ実態把握調査の事例 (三海域調査)	6
図 3.1 開発した MPs 調査システム	7
図 3.2 顕微 FTIR を用いた MPs 同定、定量手法の一つ、Correlation Analysis の概要	8
図 3.3 鶴見川における MPs 調査地点	9
図 4.1 開発したシステムを用いた MPs サンプルング風景	11
図 4.2 鶴見川河川水の前処理後の MPs を含むろ紙の顕微鏡写真	11
図 4.3 鶴見川河川水の前処理後の MPs を含むろ紙の顕微 FTIR による顕微鏡写真	12
図 4.4 図 4.3 サンプルを MCR 解析し抽出された 6 主成分スペクトル	12
図 4.5 図 4.3 サンプルにおける 4 種類のスペクトルイメージング図	12
図 4.6 下水原水中の MPs 状物質及び MPs 濃度変化 (折れ線; 目視による MPs 状物質、ヒストグラム ; 顕微 FTIR による MPs)	13
図 4.7 下水原水中の MPs 状物質の各形状別	14
図 4.8 下水原水中の MPs 粒子数の粒径分布	14
図 4.9 下水原水中の MPs のポリマー組成	15
図 4.10 鶴見川五地点における河川水中 MPs 濃度とポリマー	16
図 4.11 鶴見川五地点における河川水中カフェイン/クロタミトン比	16
図 4.12 鶴見川五地点における河川水中人工香料濃度	16
図 4.13 鶴見川四地点における MPs の粒子数粒径分布	17
図 4.14 鶴見川四地点における MPs の表面積粒径分布	17
図 4.15 鶴見川河川水中洗顔料由来 PE-MPs 予測濃度分布	18
図 4.16 鶴見川河川水中洗顔料由来 PE-MPs 予測濃度及び PE-MPs 実測値の縦断方向変化	18
図 4.17 鶴見川河川水中口紅由来 PE-MPs 予測濃度分布	19
図 4.18 鶴見川河川水中口紅由来 PE-MPs 予測濃度	19

表の目次

表 3.1 顕微 FTIR で同定に利用したリファレンスポリマー	9
表 3.2 ポリエチレンマイクロプラスチックの入力物性値	10
表 4.1 鶴見川河川水中 PE-MPs に対する洗顔料由来 PE-MPs の推定寄与率	18

1. 研究の背景

1.1 マイクロプラスチック (MPs) の使用と問題の変遷

ここ数年になり、国内ではマイクロプラスチックに関する環境汚染問題がマスコミを非常ににぎわせている。国民の関心も非常に高まり、その結果、国内でもストローの使用を自粛する飲食店や近い将来までにプラスチック容器を使用しない企業、洗顔剤に含まれていたマイクロプラスチックを代替物質に変更するなど、さまざまな自主規制が始まっている。水環境におけるプラスチック問題は、実はかなり古くから報告されている。海洋では1970年代に論文として多数報告されている。例えば、Buchanan¹⁾は海洋中の繊維ごみ調査を行っている。また、Carpenter, et al.²⁾, Colton, et al.³⁾, Wong, et al.⁴⁾はプランクトンネットを使用して海洋に浮くプラスチックごみを調査した。このように、実はプラスチックごみ問題は古い問題であり、2000年初頭になって大きく問題として取り上げられた背景には、多くのマスコミが動物体内のプラスチックごみの画像やプラスチック繊維で身動きが取れなくなった生物の画像など、ショッキングなニュースを流し、それに反応した社会が考えられる。さらに、スクラブを入れた洗顔料などの化粧品が世界的に1980年代に販売され始め⁵⁾、特に歯科医からの口腔内の残留が報告されたことは、海洋の巨大なごみから、いわゆるMPsにも問題が拡大した大きな影響と考えられる。現在、MPsの水環境中問題は世界的にも単なるヒト健康への影響のみならず、生態影響、有害化学物質としてのベクターとしての挙動、景観悪化、資源循環等、多種多様な観点で検討しなければならない問題であり、また、現在調査方法や分析方法、毒性試験方法は発展段階でもあるため、非常に複雑で多面的評価が必要な問題と考えられる。したがって、プラスチック問題からMPsへ拡大した歴史的経過を把握することは、今後のMPs問題の解決の「落としどころ」の探索にとって重要な要素となりうる。一方で、プラスチック製品の使用量や使用用途は多岐にわたることやMPsに関するそれらの情報は秘匿事項に該当するため、細かい整理や把握は困難な状態でもある。

1.2 既往の代表的なMPs調査

約10年前からMPsの調査が急速に行われ始めた。ここでは、分析精度の高い代表的な調査事例とその特徴、問題点を紹介する。なお、ここで紹介する調査事例は、MPsを一般的な定義に従い、粒径5mm以下のプラスチック破片と考慮している。最小粒径側の世界的な定義は存在していないため、調査事例によって大きく異なる点に注意する必要がある。

1.2.1 Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments⁶⁾

この資料は、調査結果ではなく海洋におけるMPs調査方法のマニュアルに該当する。海洋や一部河川のMPs調査はそのほとんどがこのマニュアルに従って、あるいはこれを一部改編した方法で行われており、バイブルと言っても過言ではない。National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)が分析方法を整理した。この手法では海洋のMPs測定のため、MPs採取にはマンタロールを使用し、調査船で曳くという大がかりな調査を推奨している。現在も海洋水中のMPs調査はこの方法を採用しているものが多いが、この方法では使用できるマンタロールのメッシュ径が通常300 μ m程度のため、それよりも粒径の小さいMPsの調査は困難である。一部の調査では300 μ m未満のMPsも本手法で測定しているが、あくまで大きいメッシュ径で集積されたもののため、データ精度は著しく低いといつてよい。また、本手法では前処理方法とその後のプラスチック同定法も紹介している。前処理方法としては、ヨウ化ナトリウム (NaI) を用いた比重分離と過酸化水素 (H₂O₂) やフェントン反応を利用した酸化処理を推奨しており、この方法は現

在のMPs調査における基本的なものとして浸透している。しかし、その後の同定、定量方法が世界的にも大きな問題となっている。つまり、ろ紙状に比重の軽いものを集積後、ピンセットでつまみ（ピッキング）、一つ一つの破片をフーリエ変換赤外分光光度計で同定する方法だが、大きく二点の問題がある。一つはピッキングが分析者の主観的判断による点である。白や透明、赤等色の特異なものを見つけてピッキングすることを推奨しているが、人間の能力として200 μm 以上の破片しかピッキングはできない。また、目視による主観判断のため、当然誤差も大きい。MPs調査初期では、この方法でも妥当と評価されていたが、現在ではこの点こそが、MPs調査方法の最大の問題点となっている。

1.2.2 Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan⁷⁾

本調査はKataokaらが日本国内の29河川で水中MPsを測定した結果である。一般に河川におけるMPs捕集方法はマンタネットや調査船が使用できないため困難と考えられている。そこで、本調査者は橋から335 μm メッシュのプランクトンネットをつるして、流速で濾過する方法を採用している。当然この方法ではメッシュ径より小さいMPsは分析対象にならない。このメッシュ径にした理由は本事業者も経験しているが、100 μm メッシュではすぐに閉塞してしまう点及び低流量過ぎて流量計による測定が困難である点である。このメッシュ径によるMPs濃度は算術平均約1.5 個/ m^3 である。つまり、仮に10 m^3 採取しても15個しかMPsは検出されない。このデータ数ではポリマー組成データの精度が著しく低くなる欠点がある。本来より小粒径のMPsも存在している可能性があり、これらを測定しなければポリマー組成を含め発生源解析などといった統計的手法を利用することは困難である。

1.2.3 Plastic debris in 29 Great Lakes tributaries: Relations to watershed attributes and hydrology⁸⁾

本調査はBaldwinらがアメリカの五大湖流域の29河川でMPsを測定した事例である。Baldwinは、独自のプランクトンネットを開発したが、そのメッシュ径も335 μm であった。流域の土地利用とMPs組成や濃度との関係性を評価した、おそらく世界初の事例調査である。この調査でもMPs濃度は最大で10個/ m^3 であり、Kataokaらの調査事例とほぼ同じか若干高度であった。ただし、この調査ではMPsの形状を破片、泡状、フィルム状、ペレット状及び繊維状に分類した調査結果である。この報告があった頃から、MPsは破片のみでなく繊維状のものも考慮すべきという考えが強くなった。

1.2.4 Wastewater Treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment⁹⁾

Murphyらがスコットランドの65万人処理人口のある下水処理場処理過程におけるMPsの濃度変化を調査した事例である。下水処理水や下水原水中のMPs調査事例はその重要性から複数報告されているが、いずれの報告も分析精度が低いが、この調査はその中でも精度の高い報告に該当する。本調査では65 μm のネットでMPsを収集しており、他の文献に比較して微小なMPsの収集に努めている。しかし、残念ながら採取後の分析方法では、メンブレン上に回収したこれらの懸濁物質の中から、目視でMPsを主観的に判断し、ピッキングした後、FTIRにてプラスチックの同定を行っている。この結果、多くのMPsの見落としの可能性や微小なMPsの採取不可能性を論文で指摘しており、結局、検出されたMPsの平均粒径は598 μm となり、数百 μm 以上のMPsの調査結果に

なっている。結果としては下水流入水中には15.7個/L、スクリーン後8.7個/L、最初沈澱池内3.4個/Lそして最終処理水0.25個/L、であった。下水中のMPs測定は、高濃度のたんばく質やトイレットペーパーのセルロース繊維をはじめとするマトリックスが存在するため、前処理後のメンブレン上のMPsは目視で判別しにくく、ピッキングも困難なため、現在でも分析方法の改善が必要とされている。なお、下水原水に検出された主要なポリマーはアルキド樹脂28.7%、ポリスチレンアクリル樹脂（19.1%）及びポリエステル（10.8%）であった。

1.2.5 Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification¹⁰⁾

本調査はイタリアのラグーンの底質中のMPsを測定した事例であるが、特徴的なのはMPsをピッキングしない方法で15 μ m以上のMPsの検出をした点である。実はMPsの同定、定量方法はピッキング後、MPs候補物質を一つ一つマクロFTIRで個別同定する方法以外に、顕微FTIRを使ってAttenuated Total Reflection法（ATR法；前反射測定法）で測定する方法も提案されていた。ATR法ではろ紙状のMPs候補物質を目視で視認後、ダイヤモンドレンズを候補物質に圧接し、成分を同定することができる。いくつかの論文ではATR法を用いて100 μ mレベルのMPsを分析しているが、この方法もあまり有効とは評価されていない。その理由として、候補物質を抽出するのは分析者の目視と主観によるため、見落としの可能性が高いこと、ダイヤモンドレンズを対象物質に圧接するのが容易ではなく、また破壊することもあり、繰り返し分析が不可能であること、視認できる範囲が非常に狭いため、メンブレン上に広範囲に散開しているMPsの測定は困難である点が挙げられる。そこで、本調査では顕微FTIRのケミカルイメージングシステムを利用し、マトリックス粒子及びMPsを集積したろ紙表面を面的に赤外スペクトルを測定し、そのデータをイメージングすることに成功した。この手法は、人間の目視に全く頼る必要がなくなり、また、ピッキング不可能な300 μ m未満のMPsすべての赤外スペクトルを電子データ化することができる。さらに、面的にポリマー探索をし、イメージングすることができるのでスキャンエリアに存在する該当MPsの形状や個数がマッピングデータとして出力される。さらに、抽出されたMPsの粒径や個数データを自動でエクセル形式として出力できる利点も持つ。したがって、本調査はMPs分析を大きく変革する新しい技術を導入したものであったが、反響は余り大きくなかった。その原因として、データ整理が適切ではなかったため、微細なMPsの存在特性を評価しなかった点が考えられる。さらに、得られたスペクトルと比較するスペクトルライブラリーが環境中試料に対して不適切であったこと、MPsを抽出する前処理方法が不十分であったこと、そしてケミカルイメージング機能を持ったATR法で測定したため、スキャン範囲が狭かったこと等、改善の余地があることが報告されている。

このように、海洋、河川、下水、下水処理水、底質や土壌の他、水生生物や細菌では室内環境中のMPs等、MPsに関する論文は多数存在するがいずれも分析方法や前処理方法、サンプリング方法に欠点や相違があるため、真の汚染特性を評価していない。そのため、2019年からいよいよ調査方法や分析方法を世界的に調和的に整理したものにする国際学会が、大々的に開催される。したがって、ここ数年でMPsの標準分析方法が世界的に整理され、多くの調査成果が報告されると予想される。

1.3 現在の各国の対応

調査方法や分析方法がいまだに不完全ではあるものの、世界各国ではMPs調査計画やその対応をすでに開始している。ここでは代表的な国について整理を行った。

1.3.1 EU

EUはアメリカと同じく世界で初めてMPsの法的対応や調査を行った。ドイツでは2018年に10年間にわたる国内河川におけるMPs汚染調査結果の報告書を完成させた^{11, 12)}。イギリスでは2018年6月にマイクロビーズを含む製品の製造禁止に関する法律を施行¹³⁾している。また、EUの化学物質規制に発言力の大きい学会Society of Environmental Toxicology and Chemistryでは、2018年に地中海沿岸の大型プラスチックの清掃活動を地方自治体と共同で行う計画を立案し、行動に移しつつある。オランダでは下水汚泥の耕作地還元が盛んなこともあり、耕作地に生息するミミズ体内へのMPsの蓄積や毒性を研究している。さらに、ドイツではMPsとして場合によっては考慮される自動車由来のゴム片の環境中汚染特性も調査を行っている。

1.3.2 アメリカ

アメリカは環境政策に積極的であったオバマ政権時代に、世界で初めてMPsに関する法律、Microbead-Free Waters Act of 2015¹⁴⁾を施行している。本法律は歯磨き粉及び洗顔料のみにマイクロビーズを添加することを禁止した法律であり、州によってはより厳しい法案を成立させている。しかし、トランプ政権になり、科学研究費の削減によりアメリカのMPs研究は大幅に衰退し、EUに後れを取っている状態である。2018年度現在、アメリカでは国レベルのMPs汚染調査は行われていないが、一部の研究者が精力的に研究を進めている。なお、2019年から分析方法の統一化や毒性試験等に使用する標準物質の作成について議論を進める動きが出始めている。一方、ペットボトル内のMPs濃度調査を2018年に公表¹⁵⁾しており、この分野ではアメリカが若干先行している。この調査では259銘柄中17銘柄以外からMPsが検出されており、平均325個/L検出された。ただし、調査したMPsの正確な同定や細かい粒径のMPs分析については、十分な精度ではない。しかし、WHOはその報告を鑑み、飲料水におけるMPsの毒性について何らかの勧告を示すべきと考えている。

1.3.3 中国

中国はアジアにおけるMPsの巨大な排出源として考えられており、MPs対策は消極的と思われる傾向がある。事実、その情報は入手困難だが、本事業者は中国厦門大学のMPs研究の客員教授であるため、情報を入手することができた。それによると、中国は2015年6月にアメリカと海洋のプラスチックごみ削減と投棄禁止に

向けた海洋保全会議を行っている。その後、2016年に中国国家調査及び開発計画に、海洋におけるMPs調査と生態系アセスメントを掲げた。2017年12月にはBulletin of China Marine Environmental Statusが、海洋、砂浜及び水生生物中のMPs調査の実施を決定している。図1.1に2018年に明らかにした調査結果を示す。この結果によると中国でも各国と同様に300 μ m程度のネットを使用し、MPs分析を行っていることがわかる。なお、2019年から、本事業者の本事業で開発した手法を用いて、本事業者と共同でMPsを測

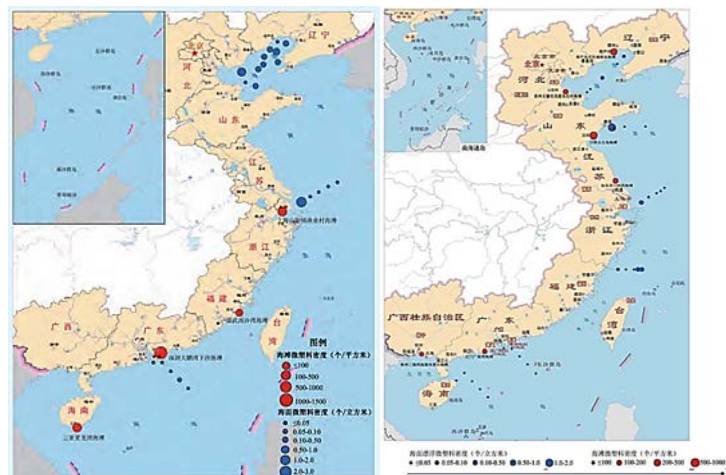


図 1.1 中国による海洋関連 MPs 調査結果 (厦門大学王教授提供)

定していくことになり、すでに調査を開始している。この共同研究では本事業者が提案した、黒潮海流の開始地点であるマーシャル諸島付近から、ヤップ、フィリピン、東シナ海、台湾、八重山諸島、そして日本本州に至る黒潮海流におけるMPsの汚染特性と海洋挙動の研究を行う。現在、中国は環境保全の5か年と名を打って巨額の予算を環境保全技術の開発に充てており、本事業者もその協力者として客員教授として招聘された。MPs問題は将来の経済活動を大きく変革する可能性のある問題であり、中国はアジアでMPs研究の最先端に立ち、プラスチックに関する経済活動や規制をリードしたい思惑がある。それに比較すると、日本は非常に消極的な立場とアジアで最も環境技術立国であるという驕りが見えており、日本はより積極的に国家プロジェクトとして測定技術開発やモニタリング技術を開発する必要がある。

1.3.4 日本

国内では海洋MPsに関しては、環境省を中心に様々な法案がある。例えば、2018年には海岸漂着物処理推進法が改正されているほか、平成19年から漂着ゴミ調査が行われている。公共用水域でも2019年度より本格的に開始される予定である。国土交通省で下水処理場内におけるMPsの挙動調査も2019年から開始される。また、厚生省においても2018年に水道水中のMPsに関する既往文献調査が行われた。図1.2に環境省による沿岸海域における漂流・海底ゴミ実態把握調査の事例を示す¹⁶⁾。この調査でもMPs回収に使用されたプランクトンネットの目合いは350 μ mである。これらの主な調査結果を整理すると、陸奥湾0.05個/m³、富山湾0.18個/m³、若狭湾0.51個/m³、東京湾江戸川河口0.452個/m³、東京湾多摩川河口9.688個/m³、東京湾鶴見川河口5.107個/m³となっている。

その他に繊維業界、水道関連、様々なメーカーでMPsの調査が2018年から活発化しており、本事業者にも様々な相談が来ている。近い将来、多くの産業界からMPs調査とそれを基とした対策が実施されると思われるが、現在はその分析方法の決定が問題となっている。

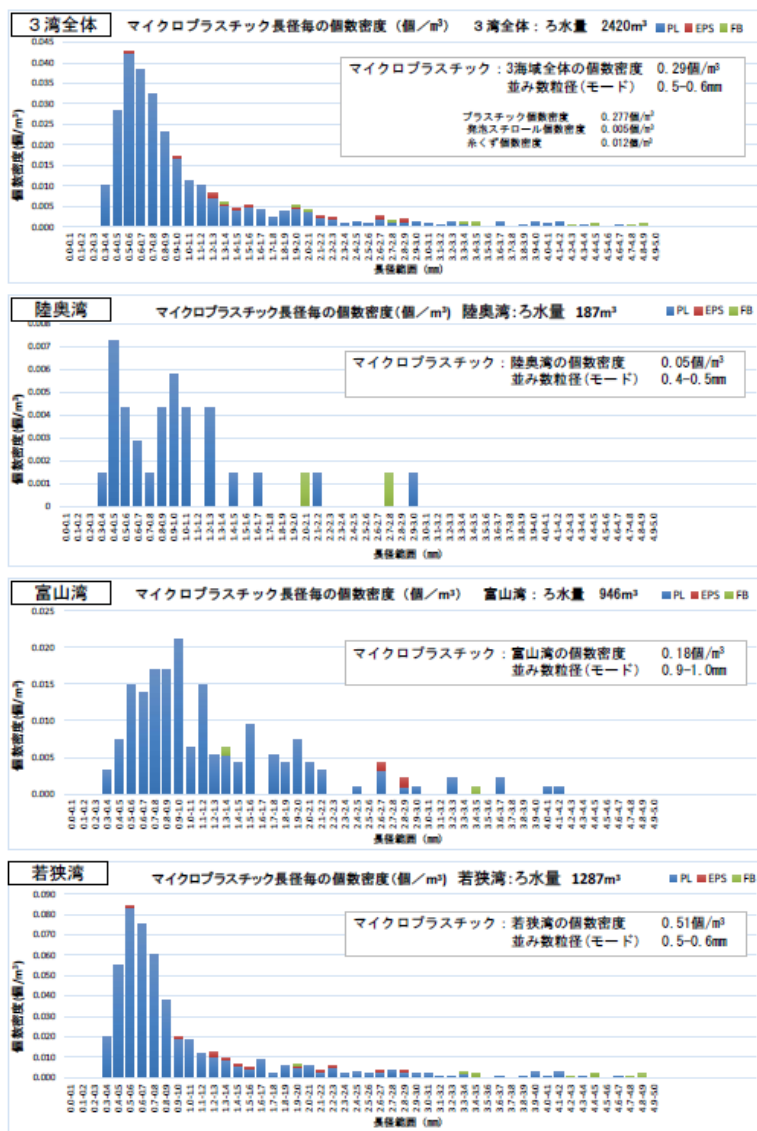


図 IV.3-3 マイクロプラスチック長径毎の個数密度 (個/m³)

図 1.2 環境省による沿岸海域における漂流・海底ゴミ実態把握調査の事例 (三海域調査)

1.4 国内外の調査事情を含めた問題点の整理

1.2や1.3に示したようにMPs調査は、さまざまな問題を伴いながら実施されている。調査が欧米に比較して遅れていた日本国内でも、2019年になり大規模調査のための準備がされつつあるが、その具体的な問題点があらわとなってきた。主な問題点は以下のとおりである。

- ① MPsの定義とは異なる調査対象 (200~350 μm以上を調査対象としている)
- ② 膨大な採水量が必要なため、海域ではマンタネットによる船曳が必要。陸域河川では1m³以上の採水が必要。
- ③ 陸域河川、湖沼、事業所排水調査に適した簡易的な採水方法がない。
- ④ 膨大な採水量の割には数個しか検出できない事例が多く、コスト面から考慮した場合、調査する価値には疑問も生じている。まるで砂金を集めているよう。
- ⑤ 現在の調査方法では検出MPs数が少ないため、発生源推定や環境中挙動を推定するための

統計的手法や多変量解析の適用が困難である。

- ⑥ 大量に存在すると推定されている微細なMPs (100 μ m以下) の存在量が把握できない。
- ⑦ ATR測定におけるデータの精度 (MPsの見落とし) が担保されていない。
- ⑧ スペクトルの同定には、経験が必要であり、スペクトルマッチングのみでは誤同定が多い。
- ⑨ 大量のMPsのピックアップは事実上不可能であり、客観的なデータ精度が確保できない。

2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本事業では海洋調査、陸域河川及び湖沼、事業所排水で適用可能な粒径20 μ m以上のMPsを分析できる調査方法及び分析方法を開発し、下水及び下水処理水中の濃度把握を行い、人口当たりの下水処理場への及び環境中へのMPs排出負荷量を世界で初めて推定することを目的とした。さらに、開発した調査分析手法を用いて、鶴見川のMPs縦断方向変化特性を把握することを目的とした。加えて、産総研-水系暴露解析モデル (national institute of Advanced Industrial Science and Technology- Standardized Hydrology-based Assessment tool for chemical Exposure Load: 通称 AIST-SHANEL)を用いて、日常生活で使用されている洗顔料由来及び口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs)の下水処理場を介した鶴見川河川水中濃度を推定し、前述の調査結果と比較することで、洗顔料由来のPE-MPs使用自粛の効果を推定するとともに、口紅で使用されている、極微細なPE-MPsの河川水中濃度の推定汚染状況を把握することも目的とした。

3. 研究方法

3.1 水中の粒径20 μ m以上のMPs調査方法の開発

海洋調査、陸域河川及び湖沼、事業所排水で適用可能な粒径20 μ m以上のMPsを分析可能な調査方法として、以下の可搬型システムを開発した。図3.1にそのシステムの概要を示す。本システムでは10 μ mメッシュのプランクトンネットに1m³の表層水を調査現場で濾過できる装置となっている。該当プランクトンネットは市販されておらず、特注では高価なため、自作した。通常の水中ポンプをガスカートリッジで発電可能な携帯型小型発電機で動かし、表層水をまず、20Lのタンクに入れ、容量を確認した。その後、20Lタンクから小型のポンプでプランクトンネットに表層水を通水した。この作業の繰り返しで合計1m³の鶴見川表層水をろ過した。プランクトンネットを除けば、一般のDIYショップで購入可能な物品で構成されている。

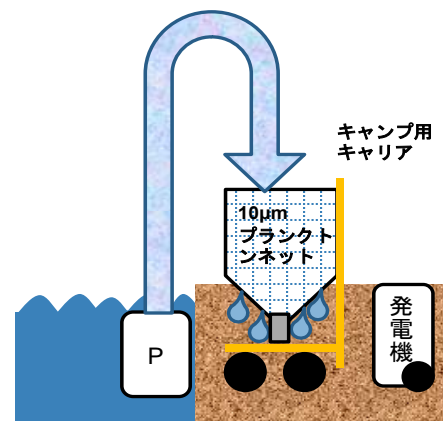


図 3.1 開発した MPs 調査システム

3.2 水中の粒径20 μ m以上のMPs同定、定量自動分析方法の開発

3.1で開発したシステムにより、10 μ m以上の表層水中懸濁物質を採取後、コットエンドに集まった懸濁物質をプランクトンネット洗浄液とともにガラス瓶に移した。

3.2.1 MPs前処理方法

懸濁物質は5 μ m PTFEメンブレン上に濾過により濃縮後、30%過酸化水素 (H₂O₂) 水で一昼夜

程度、60 °Cで攪拌により、MPs 以外の有機物を酸化分解した。酸化分解反応終了後、ヨウ化ナトリウム (NaI) を100 g 添加し、イオン交換水で100 mlにメスアップ後、10分間スターラーで攪拌後、6時間静置し、比重分離を行った。その後、上澄み液20 mlを回収した。この作業を三回繰り返し、上澄み液をプール後、5 μmのPTFEメンブレンで濾過した。

3.2.2 顕微FTIRによるMPsの同定、定量自動分析方法

PTFE メンブレンに集積された MPs 及びマトリクス成分は、顕微 FTIR (Thermoscientific 社製 Nicolet iN10) にて自動同定定量分析を行った。PTFE メンブレンは、顕微 FTIR のテーブルにセットされた後、アパーチャサイズ 30μm×30μm・ステップサイズ 15μm×15μm で、4000μm 四方の範囲を任意の1地点でマッピング測定 (透過法) を行った。アパーチャ一つ一つについて IR スペクトルを測定し、指定範囲内すべてのデータを電子データとして取得した (3.2 概要図参考)。データ取得後、保存データを使用し、二つの解析を行った。まずは、得られたすべての赤外スペクトルを多変量解析により 10 の主要スペクトルを抽出する多変量スペクトル法 (Multivariate Curve Resolution:MCR) を行い、主要懸濁態成分を確認した。また、表 3.1 に示す 26 種類のポリマーについて、各々保存データと相関解析 (Correlation Analysis:CA) を行い、相関係数の大小で色付けを行い、ケミカルイメージング処理を行うことでメンブレン上の MPs を視覚化した。さらに、抽出された MPs は PC 内蔵のプログラムにより、個数及び粒径情報を出力した。

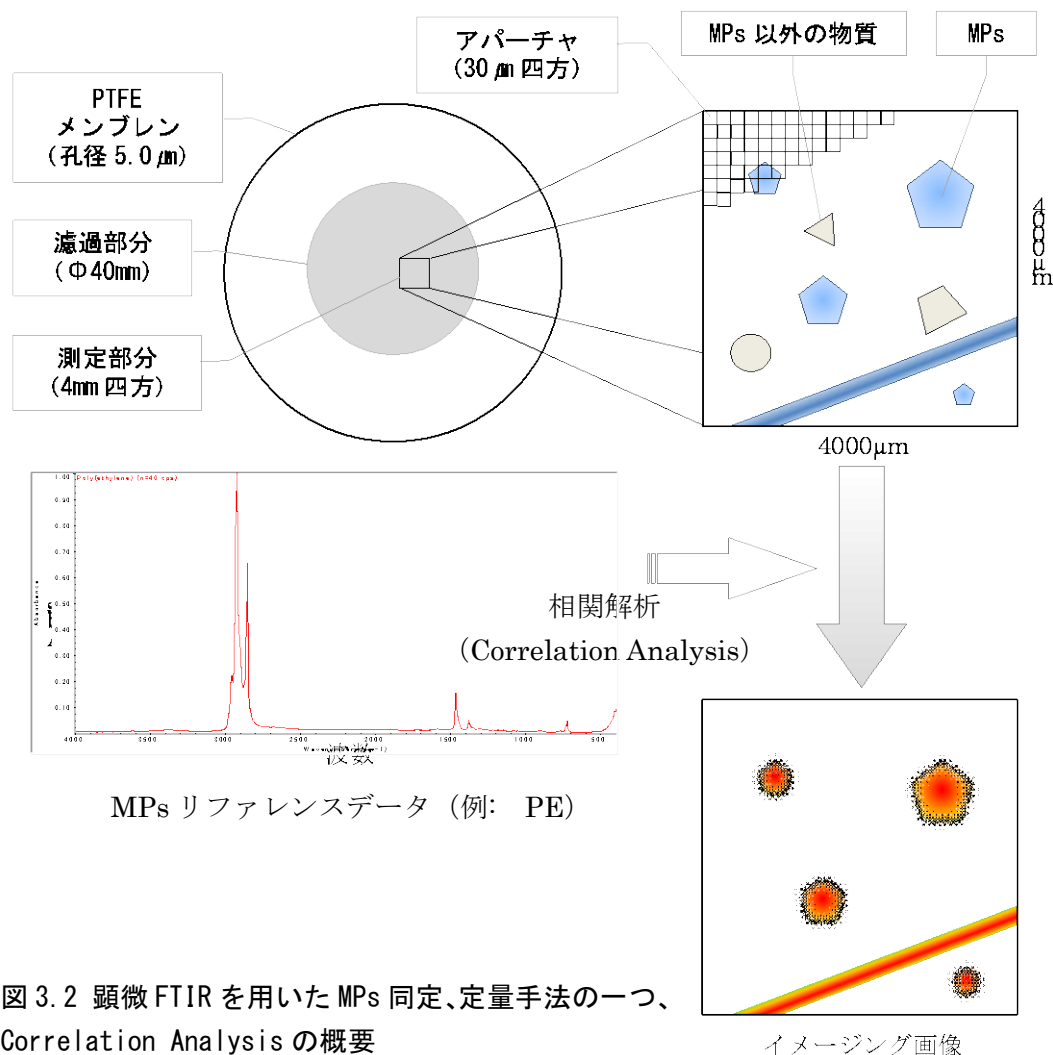


図 3.2 顕微 FTIR を用いた MPs 同定、定量手法の一つ、Correlation Analysis の概要

表 3.1 顕微 FTIR で同定に利用したリファレンスポリマー

特殊用途	略称	正式名
プラスチック	acrylic	Polymethyl methacrylate
	Ny6	Nyron6
	Ny12	Nyron12
	alkyd	アルキド樹脂
	PET	ポリエチレンテレフタレート
	polyaryl ether	ポリアリルエーテル
	Polyester	ポリエステル
	polyethylene	ポリエチレン
	PP	ポリプロピレン
	PS	ポリスチレン
	PUF	ポリウレタン
	PVF	ポリビニルフルオライド
	PVA	ポリビニルアセテート
	AC	酢酸セルロース
	PVC	ポリ塩化ビニル
	PVE	ポリビニルエーテル
	ABS	ポリスチレンアクリロニトリルブタジエン
	タイヤ	polystyrene acrylic
polyvinyl acrylate		ポリ塩化アクリレート
NBR		アクリロニトリルブタジエンゴム

3.3 下水及び下水処理水中の粒径20 μm以上のMPs濃度調査及び負荷量原単位の推定

2018年6～9月に、関東地方内の流域人口が約3000～2000000人程度の規模の異なる、排除方式、処理方式の異なる18処理場を抽出し、流入下水(最初沈澱池前)及び処理水を採取した。採水後、流入下水1L、処理水1m³を10 μmメッシュのプランクトンネットで濾過し、残渣物をMPsの分析に供した。残渣物中のMPsは3.2の手法により行った。一方、香料、カフェイン、クロタミトン濃度も分析した。

一方、処理人口約5万人のA下水処理場への流入下水を2時間おきに10L採取し、MPsの日内時間変動を目視方法及び本事業で開発した顕微FTIR手法で把握した。採水は2018年8月に実施し、7時から23時まで二時間おきに初沈前の流入下水を採水した。採水後、その場で10 μmメッシュのプランクトンネットで濾過し、懸濁態を研究室に持ち帰った。研究室では、原水1Lに相当する懸濁態を3.2に示すように、H₂O₂酸化処理、NaIによる比重分離を行い、顕微FTIRで7、9、18、21時のサンプルを測定した。一方、前処理後の全時間のサンプルについて、実体顕微鏡を用いた目視によるMPs状物質の濃度測定及び粒子の形状、色を判別した。

3.4 鶴見川における水中MPsの存在特性と縦断方向変化調査

様々な汚染特性を有する、国内でも有数の都市河川である鶴見川を対象河川としてMPs存在特性の縦断方向調査を行った。図3.3に鶴見川の各採水地点を示す。2018年8月上旬晴天時(定常時)に調査を実施し、源流域から河口域までの5地点(A-E)で採水を行った。また、河口域であるE地点は汽水域・感潮域であったため、上潮時に採水を行った。鶴見川の各地点にて、水中ポンプを用いて水面下10～20 cmの河川水1000 Lを10 μmメッシュのプランクトンネットを用いて濾過し、残渣を回収した。その後、残渣物中のMPsは3.2の手法により行った。ま

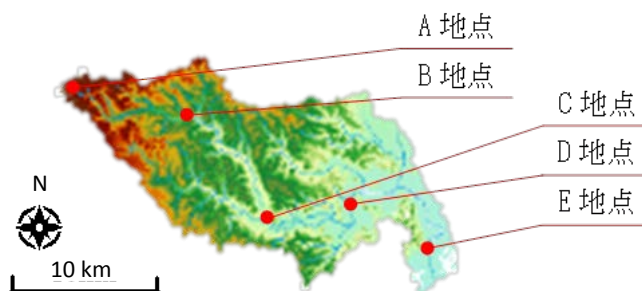


図 3.3 鶴見川におけるMPs調査地点

た、生活排水由来の化学物質として、人工香料(HHCB 及び AHTN)、カフェイン及びクロタミトン濃度も GC/MS により測定した。

3.5 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来及び口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック(PE-MPs)の鶴見川水中濃度予測

3.5.1 使用したシミュレーションモデル

独立行政法人産業総合研究所(AIST)が開発した、産総研一水系暴露解析モデル (national institute of Advanced Industrial Science and Technology- Standardized Hydrology-based Assessment tool for chemical Exposure Load: 通称 AIST-SHANEL) version 3.0を使用した。

3.5.2 シミュレーション条件

鶴見川河川水中MPs濃度推定について、MPsの発生源情報や水環境中挙動は未だに未解明な部分が多いため、以下の仮定でシミュレーションを行った。

- ① 鶴見川に流入するMPsは下水処理場経由のみとし、面源負荷は考慮しない。
- ② MPsの下水処理場への負荷量は情報不足のため、年間消費量から使用量を推定できる、洗顔料由来及び口紅由来のPE-MPsを推定対象とする。
- ③ MPsは河川に排出後、懸濁物質への吸着及び自らの沈降現象は無視する。したがって、移流拡散現象のみを考慮する。
- ④ 下水処理場におけるMPs除去率は99%と仮定し、ポリマー種類、粒径の大きさによる除去率の影響は報告事例不十分のため、考慮しない。
- ⑤ MPsのモデルへの入力物性については不明な点が多いため、PE-MPsの物性を考慮し、入力物性パラメータを表3.2とした。
- ⑥ 降雨量データは2018年度データとし、東京及び横浜の気象台データを使用した。
- ⑦ 定量状態の河川水中濃度推定とした(非定常状態も推定は行ったが本報告書には記載しない。)

表 3.2 ポリエチレンマイクロプラスチックの入力物性値

物性	入力値	単位
蒸気圧	1.0×10^{-20}	Pa
分子量	1.0×10^4	g/mol
水溶解度	1.0×10^5	g/m ³
有機炭素水分配係数	1.0×10^{-10}	L/kg
河川水中半減期	0	day
河川底泥中半減期	0	day

3.5.3 洗顔料由来PE-MPsの下水処理場負荷量推定

経済産業省生産動態統計を調査した結果、2003年～2017年における国内洗顔料年間消費量は17855 t/yearと推定された。一方、化粧品ウェブサイト¹⁷⁾より国内の洗顔料1265件中、約6.5%にあたる84種でPE-MPsが使用されていた。したがって、1157 t/yearにPE-MPsが使用されていると推定された。洗顔料剤中のMPs濃度は報告によって大きな幅がある。今回は、様々な文献を調査した結果、8 個/g¹⁸⁾、6210個/g¹⁹⁾、20860個/g²⁰⁾の3ケースに整理されたが今回は20860個/gで推定した。これらのデータを用い、鶴見川に処理水を排水している7下水処理場のへの年間負荷量を処理区域人口で案分して、AIST-SHANELへの入力データとした。

3.5.4 口紅由来PE-MPsの下水処理場負荷量推定

口紅中に含まれる10 μm程度のPE-MPsについても、3.5.3と類似の方法で下水処理場への負荷量推定を行った。経済産業省生産動態統計を調査した結果、2003年～2017年における国内洗顔料年

間消費量は207139 kg/yearと推定された。化粧品ウェブサイト¹⁷⁾より国内の洗顔料1705件中、約45%にあたる761種でPE-MPsが使用されていた。したがって、92449 kg/yearにPE-MPsが使用されていると推定された。しかし、口紅中のPE-MPs含有量や特性に関する調査事例は、2004年のアメリカ化粧品工業会の行った調査しか見受けられなかった。それによれば、製品中のPE-MPs濃度は3~16%であった。しかし、データが古いことやデータ数の少なさもあり、今回は実際の口紅製品中のPE-MPsの特性を実測により明らかにした。実測値の妥当性を確認後、製品中のPE-MPs濃度と仮定した上で、女性人口で案分の上、3.5.3と同様に各下水処理場への負荷量を推定した。

3.5.5 口紅由来PE-MPsの測定方法

PE-MPsを含む市販口紅3種(600円~4000円/本)を購入した。その一部30 mgを10%KOH水溶液に添加後、攪拌しながら60℃で酸化分解した。その後、分解液を顕微鏡にて観察し、MPsを目視で観察、カウントした。

4. 結果及び考察

4.1 水中の粒径20 μm以上のMPs調査方法の開発

図4.1に現場における開発した調査方法を適用したサンプリング風景を示す。本システムは場所を取らず、また電源も安全なガスカートリッジ式発電機を使用しているため、現場で容易に1m³

の表層水からMPsを含む10 μm以上の懸濁物質を分離することができた。調査実績としては図4.1に示すように河川、下水処理場、沖縄のビーチ、ロシアバイカル湖の船上が挙げられ、いずれも問題なくサンプリングできた。所要時間としては、プランクトンネットを一つしか使用しない場合は、最長で90分程度必要であった。これはプランクトンネット一つに対し、350Lで閉塞してしまう場合があったためであった。そこで、現在では三つのプランクトンネットを使用して並列で作業することで30分で1m³を処理することができている。現在、沖縄、八重山諸島、台湾、東シナ

海、セブ島、グアム島、ヤップ諸島など黒潮海流に沿った海域で本システムを使用する予定となっている。また、作業中のコンタミに関しては、作業現場が強風等で著しい大気経由のMPsのコンタミがない場合は、プランクトンネットからのコンタミも20個/m³以下であった。この値は、300 μm以上のMPs粒子数にとっては、影響を加味しなければならない濃度に該当するが、本事業のように10 μm以上のMPs粒子数に比較すると約5%未満になるため、コンタミの影響は著しく減少する。しかし、大気経由のコンタミ除く工夫により、完全にコンタミのない調査が可能と期待できる。そこで、現在、本MPs濃縮システムをAI及び

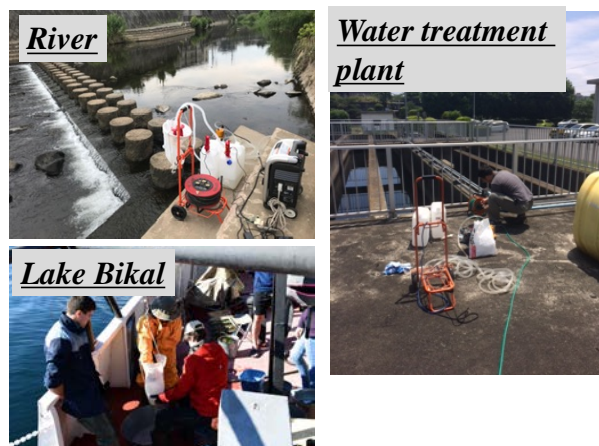


図4.1 開発したシステムを用いたMPsサンプリング風景

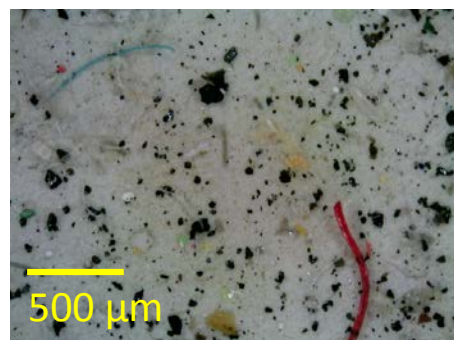


図4.2 鶴見川河川水の前処理後のMPsを含むろ紙の顕微鏡写真

センサー搭載の全自動濃縮ロボに改良する研究を、本学未来ロボ学科と共同研究している。本年度中にはプロトタイプが完成予定であり、マンタネットや大型調査船を使用しない、容易で安価だがコンタミの少ないデバイスが今後普及することで、MPsの陸域環境中挙動あるいはグローバルな挙動が急速に明らかになることが期待できる。

4.2 水中の粒径20 μm以上のMPs同定、定量自動分析方法の開発

図4.2に鶴見川河川水を前処理し、ろ紙状に集積したサンプルの顕微鏡写真を示す。従来のMPs分析手法では、この画像を目視しながらプラスチックと思われる懸濁態をピンセットでピックアップしている。一方、図4.3に開発した顕微FTIRでの顕微鏡画像（鶴見川サンプルだが、図4.2とは別サンプル）を示す。一般的に顕微FTIRの顕微鏡イメージはそのCCDカメラの性能が大きく影響し、MPsを判別することができないことが多い。しかし、本事業で使用している顕微FTIRは通常の顕微鏡画像とそん色ないレベルでMPsを確認することができた。この画像上を面的に赤外スペクトルデータを取得し、膨大なスペクトルデータを主成分分析した結果

(MCR分析)を図4.4に示す。機能的には10成分まで抽出可能だが、寄与率の高い6成分を抽出した。結果、ポリウレタン、ナイロン、アスベスト、ポリプロピレン、炭化水素成分二種であった。MCR分析は、メンブレン上のすべての懸濁物質のすべてのスペクトルデータの中における主成分を抽出するため、必ずMPsが抽出されることはない。したがって、MPs分析を目的とした場合には本分析は不適とも評価できる。しかし、MPs以外の主要なマトリックス情報を入手できるMCR分析は河川水中のMPsの発生源を推定する場合や新規の汚染物質を探索する場合には、著しく有効な分析方法と言える。今後のMPs分析には必要不可欠なツールといえ、期待が望まれる。

図4.5に図4.3と同じ画面上における相関解析(CR)による代表的なMPs及びマトリックスのイメージング結果を示す。図4.3のサンプルは濾過エリアの境界付近に目視でもガラス繊維状の物質が確認された。ライブラリー検索の結果、アスベストと推定された。そこで、アスベストのスペクトルで相関分析を行い、

図4.2に鶴見川河川水を前処理し、ろ紙状に集積したサンプルの顕微鏡写真を示す。従来のMPs分析手法では、この画像を目視しながらプラスチックと思われる懸濁態をピンセットでピックアップしている。一方、図4.3に開発した顕微FTIRでの顕微鏡画像（鶴見川サンプルだが、図4.2とは別サンプル）を示す。一般的に顕微FTIRの顕微鏡イメージはそのCCDカメラの性能が大きく影響し、MPsを判別することができないことが多い。しかし、本事業で使用している顕微FTIRは通常の顕微鏡画像とそん色ないレベルでMPsを確認することができた。この画像上を面的に赤外スペクトルデータを取得し、膨大なスペクトルデータを主成分分析した結果

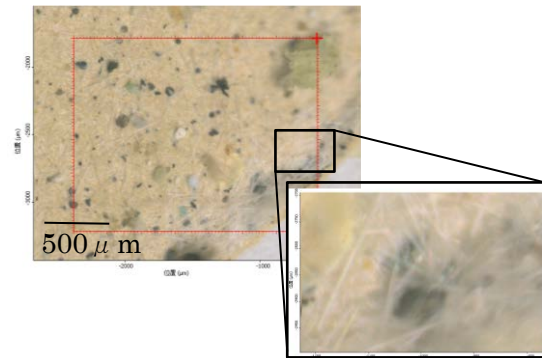


図 4.3 鶴見川河川水の前処理後の MPs を含むろ紙の顕微 FTIR による顕微鏡写

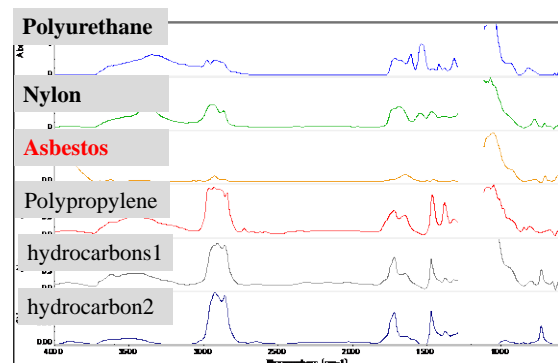


図 4.4 図 4.3 サンプルを MCR 解析し抽出された 6 主成分スペクトル

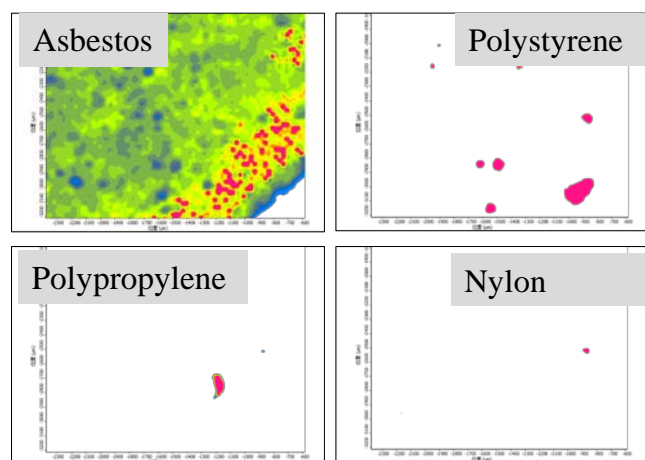


図 4.5 図 4.3 サンプルにおける 4 種類のスペクトルイメージング図

結果をイメージングした結果、図4.5の左上のように、濾過エリア外縁に多数存在していた。また、ポリスチレン、ポリプロピレン、ナイロンのスペクトルでCAを行い、イメージングした結果、数十～200 μm の粒径のMPsがきれいに表示された。これらイメージングされた粒子は粒子数とそれぞれの粒径情報がエクセルファイルとして集計される。さらに驚いたことに、イメージングされた粒子を顕微鏡イメージで確認した結果、ほとんどのものが透明であり、目視では見逃す可能性の高いものであった。これらの結果から、開発した分析手法では、従来の分析方法では見逃すことで過小評価してしまうMPsも漏らさず定量できることが明らかになった。さらに、MPsの同定から定量までの所要時間を比較したところ、目視とピッキングでは数十 μm ～100 μm 程度のMPsをカウントできない上、200 μm 程度以上の粒子のみの同定、定量だけでも一サンプルあたり、数日から1週間を要したのに対し、本手法では自動スペクトルスキャンに数十分から8時間（8時間；20 μm 以上粒子対象でメンブレン全面積の20%エリア対象の場合）であり、その後の解析はPC上で2時間程度ですべて終了する。さらに、サンプルのスペクトルデータが電子データとして保存されることで、後日新たなポリマーや汚染物質の再解析も可能となる利点を持つ。

以上のことから本事業で開発したMPs調査手法と顕微FTIRによるMPs分析手法を合わせたMPs調査分析手法は、従来のMPs調査に比較して数十～200 μm の微小粒径のを含むMPsを短時間かつ自動で高精度で分析可能であり、マトリックスの分析まで可能であることが明らかとなった。現在のMPs調査分析手法の問題点のほぼすべてを解決する手法であり、MPsの世界的標準調査分析手法として利用されることが期待される。

4.3 下水及び下水処理水中の粒径20 μm 以上のMPs濃度調査及び負荷量原単位の推定

顕微FTIRの改良及びアメリカからの納品の遅れのため、18カ所の下水処理場における下水処理水及び原水中のMPs分析は不可能であった。そのため、負荷量原単位の推定は事業期間中には実施できなかった。そこで、A下水処理場における原水中MPsの日内時間変化調査の結果のみを示す。

4.3.1 下水中の粒径20 μm 以上のMPsの目視及び顕微FTIRによる日内濃度調査比較

図4.6に目視によるMPs状物質及び顕微FTIRによるMPsの日内濃度時間変動結果を示す。目視によるMPs状物質濃度は早朝から時間経過とともに増加し、13時に最大濃度2631個/ m^3 まで増加し、その後減少し、19時でいったん増加し、23時まで減少した。MPs様物質の形状はそのほとんどが破片状であり、繊維状濃度の時間変動は小さく、濃度自体も少なかった。一方、球状のMPs様物質は9時と18時に高濃度で検出された。これらのことから、破片状のMPs様物質は人の生活活動と関連しているものの、その発生源は特定されておらず、一方、球状のものは水洗い等の洗い物で発生している可能性が示唆された。一般に下水中に検出される球状物質はMPsではなく、ステアリン酸が多く、これらは石鹸に多く含まれている。今回の調査結果もステアリン酸なのかMPsなのか目視では判断が困難だったため、このような結果が出たと思われる。繊維状や破片状においても、目視のみではMPsか否かの判断は難しく、そのため、顕微FTIRによる

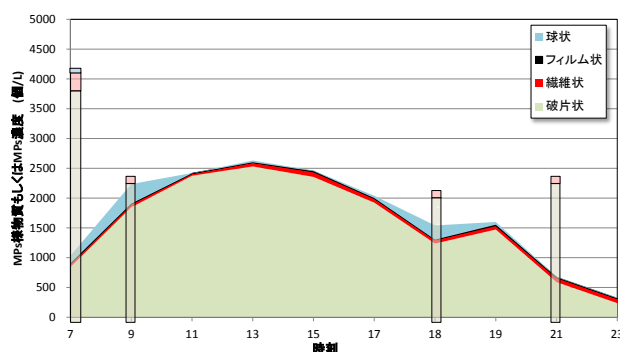


図4.6 下水原水中のMPs状物質及びMPs濃度変化（折れ線；目視によるMPs状物質、ヒストグラム；顕微FTIRによるMPs）

精密測定の数値と目視結果では7時と21時で約5倍の濃度の開きがあった。また、顕微FTIRにより濃度値が目視よりも大きくなった原因は、そのほとんどが透明のMPsであったことによる目視での見落としであった(図4.7)。

従来の分析方法ではこのように下水中のMPs測定は非常に困難とされていた。今回、開発した顕微FTIR手法との比較により、目視による選別が不可能であることが定性定量的に明らかになった。一方で、開発した方法の精度の高さと下水試料の測定の有効性が明らかとなった。

図4.8に、顕微FTIRにより検出されたMPsの粒径分布を示す。この結果から流入時刻に関係なく二軸平均径100 μm 以下の粒子で全体の約90%を占めることが明らかとなった。逆に、従来の調査法で測定すると、10倍以上過小評価することになる。事実、Murphyら⁹⁾は、65万人の規模の下水処理場で15.7個/Lと報告しており、今回の7時の結果4180個/Lと比較すると約1/300に相当する。測定すべきポリマーの数も統一すべきだが、MPsの真の環境中挙動を解明するためには、200 μm 未満のMPsの測定が重要であることが示唆された。

4.3.2 下水中の粒径20 μm 以上のMPsのポリマー組成

図4.9に7時、9時、18時及び21時の下水中MPsのポリマー組成を示す。既往の報告と大きく異なったのは、ナイロンが主要なポリマーとして検出されたことであった。これは今後詳細な検討が必要である。その理由として、既往のMPs調査ではナイロン自体が対象ポリマーになっていないこと及びナイロンとタンパク質のスペクトルは近似している点である。特に下水原水には大量のたんぱく質が含まれているため、同定には更なる検討が必要である。一方、多くのキッチン用具をはじめとする水回り製品は、

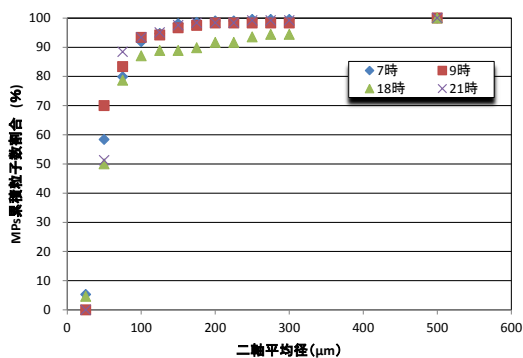


図 4.8 下水原水中の MPs 粒子数の粒径分布

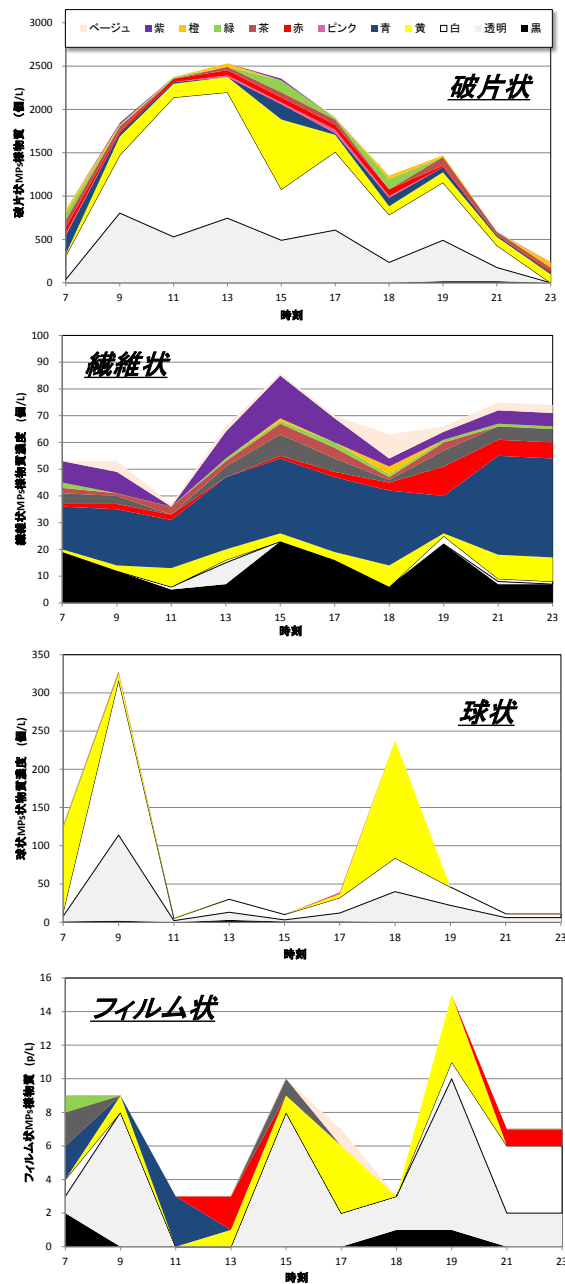


図 4.7 下水原水中の MPs 状物質の各形状別

ナイロンでコーティングされており、料理に伴う加熱で剥離する可能性が高い。そのほかの主要なポリマー、つまりアルキド樹脂、PET、ポリエチレン、ポリプロピレンについては、Murphyら⁹⁾の報告と類似であった。また、本調査ではスチレンブタジエンゴムも世界で初めて同定したが、9時に最大2.5%となった。今回の調査対象処理場は、分流式のため、降雨時の越流水は含まれない。今後、合流式の下水処理場の原水を測定すれば、雨天時はゴム成分の寄与率が高くなる可能性が考えられる。また、顕微FTIRの納品の遅れで、4サンプルしか測定ができなかった。今後測定が進めば、MPsの日内時間変動が明らかになり、ヒトの活動内容、つまり、炊事や洗濯、風呂等とMPsの発生量やポリマー組成との関係性が把握できる可能性があり、MPsの発生源の推定も期待できる。

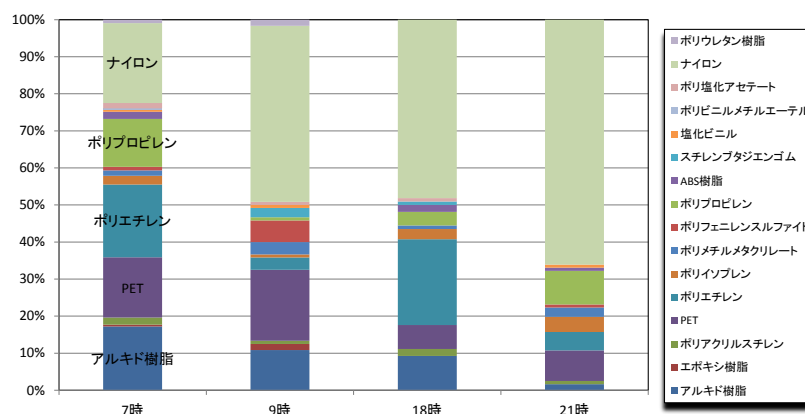


図 4.9 下水原水中の MPs のポリマー組成

4.4 鶴見川における水中MPsの存在特性と縦断方向変化調査

4.4.1 鶴見川における水中MPs濃度とポリマー組成

図 4.10 に水中 MPs のポリマー別粒子数の流下方向変化を示す。源流域である A 地点では少数のポリエチレン粒子しか検出されなかった。これは採水時のコンタミによる可能性も考えられたが、いずれにしても MPs 濃度は調査地点内で最も少なかった。B 地点では下水処理場の排水はなく、浄化槽排水や無処理の排水が流入しており、それが排出源と思われる MPs が高濃度で検出された。事実、図 4.11 に示すようにカフェインとクロタミトンの比率が 1 をはるかに超過していた。中田ら²¹⁾は 1 を超えた場合は無処理の生活排水の影響が大きいことを報告している。C 地点は恩田川との合流後の地点のため、濃度が著しく減少したと思われるが、D 地点は下水処理場排水に寄与率が高い地域であり、下水処理場排水からの MPs が流入したため高濃度になったと考えられた。さらに、E 地点は 1471 個/m³と最も高い濃度であったが、これは海水の混入が考えられた。その理由として、図 4.12 に示すように E 地点では D 地点に比較して短い流下距離で HHCb 濃度が 1/2 以下に急激に減少しており、海水による希釈と考えられたためである。さらに、後述する粒径分布からも海域由来の MPs が混在していることが推定された。

濃度レベルは、E 地点以外にも B 地点で 1080 個/m³であり、従来の世界における河川濃度に比較して著しく高い結果となった。特に、ほぼ E 地点と同地点を調査した Kataoka ら⁷⁾は 4.85 個/m³と報告しており、本調査結果の約 1/300 であった。この原因は後述の結果からも明らかのように、300 μm 未満の微細な MPs 濃度が全 MPs 濃度の大半を占めることが原因であった。

検出されたポリマー数は 1 種(A)<10 種(B)<7 種(C)<8 種(D)<12 種(E)であり、下水処理水より

も処理が不十分な生活排水のほうが種類数が多種多様な排出源が考えられる海水のほうがさらに多い結果を反映していた。また、E 地点では特有な MPs としてナイロン、ポリビニルアセテート、ABS 樹脂及びポリウレタン樹脂があり、これらのポリマーは陸域由来ではなく、海域由来のポリマーの可能性がとて考えられた。例えば、ナイロンは釣り糸として広く使用されているほか、ポリビニルアセテートは俗にいう FRP に使用され、ABS やポリウレタン樹脂と同様に船体等に広く利用されている。ただし、4.3.2 の下水中の MPs では、もちろん、下水処理後の濃度ではないため、直接的な結論は導けないがナイロンは下水中にも含まれている可能性があり、ナイロンには注意が必要と考えられた。しかし、それ以外の ABS, ポリウレタン、ポリビニルアセテートは下水中には非常に少ない成分であることを考慮すると、これらのポリマーは海域由来のポリマーとして考えてよい可能性もある。今後のデータの蓄積が必要とされる。

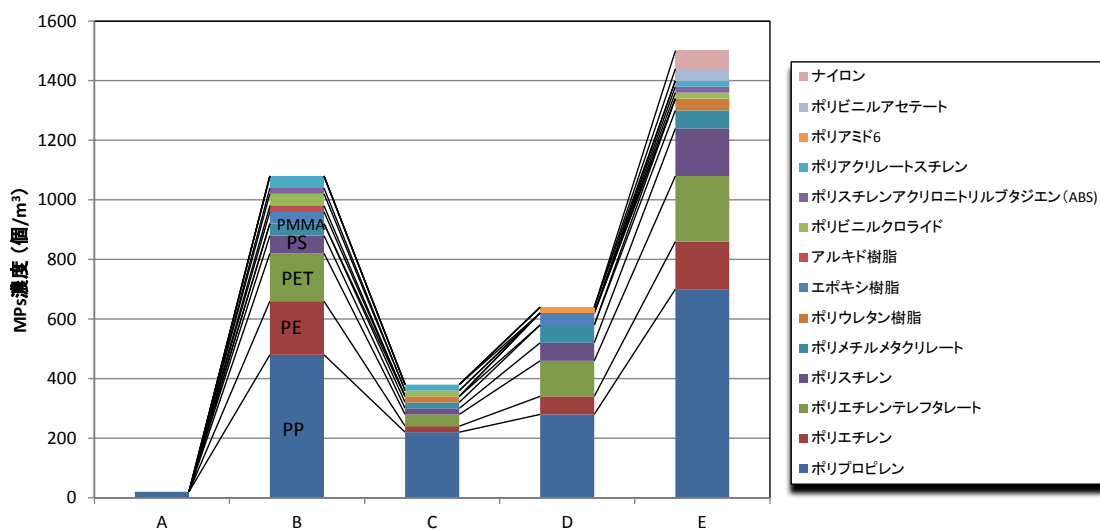


図 4.10 鶴見川五地点における河川水中 MPs 濃度とポリマー組

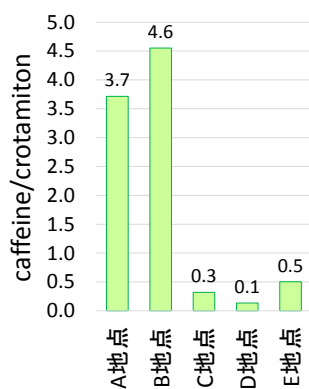


図 4.11 鶴見川五地点における河川水中カフェイン/クロタミトン比

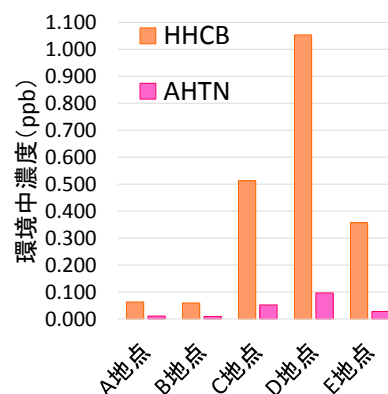


図 4.12 鶴見川五地点における河川水中人工香料濃度

4.4.2 鶴見川における水中MPs粒子数粒径分布及び表面積粒径分布

図 4.13 に A 地点を除く MPs の粒子数及び表面積の粒径分布を示す。今回検出された MPs 粒子数は $200 \mu\text{m}$ よりも微小な微細 MPs の寄与率が 81.6~95.2% と非常に高く、メディアン径は約 100

μm であった。そのため、既往の方法であるピッキングで調査した Kataoka らの報告よりも高濃度になった原因と考えられた。なお、従来の方法では検出される MPs 個数があまりにも少ないため、今回得られた粒径分布は、世界的にもきわめて珍しい結果と言える。また、海域由来の MPs が混在していると考えられた E 地点の粒径分布は、下水や下水処理水の寄与率の大きい B、D 地点よりも小さい。これは海域由来の MPs は長い滞留時間中の波浪による物理的破壊や光分解などの化学的劣化が寄与しているためと考えられる。また、C 地点の粒径分布は図 4.8 の分流式の下水原水と近似している。C 地点には分流式の下水処理場があり、その影響と思われる。一方、B や D は一部合流式の下水処理場があり、面源由来の MPs が流入すると思われる。そのため、粒径分布が分流式の下水よりも大きくなっている可能性がある。今後のデータの蓄積によるが、粒径分布から MPs の発生源の推定の可能性が示唆された。

一方、この粒径分布を基に、MPs を二軸平均径が一辺である薄い正方形の破片と仮定し、表面積計算した場合の粒径分布を図 4.14 に示す。この結果、 $200\mu\text{m}$ よりも微細な MPs は 24.5～41.6% の寄与率であった。ちなみに、球や立方体で仮定しても大きな差は出なかった。本事業で開発した微細 MPs 分析法の登場により、今後 MPs をどの粒径まで測定すべきか、議論され始めている。争点は、データの歴史的連続性の保持、粒子数の相違及び表面積の相違である。MPs の推定される毒性の一つとして、残留性有機化合物のような疎水性有機物を高濃度に濃縮し、環境中挙動を大きく変えるベクターとしての機能がある。この場合、MPs の表面積が第一の影響因子となる。今回の表面積の粒度分布から、従来のピッキングによる MPs 調査であっても、表面積の観点からいえば、粒子数よりも過小評価具合は小さいことが推定された。ただし、生物の摂取量を考慮した場合、大型生物は $300\mu\text{m}$ 以上の MPs も摂取する可能性が高いために、表面積でいえば微細な MPs を測定する必要はないと評価もできる。しかし、貝類等微細な懸濁態しか主食としない水生生物については、微細な MPs の測定は必須となる。また、食物連鎖を介した生物蓄積も検討の余地があると思われる。

以上のことから、現在に至るまで海域を中心とする膨大な MPs 調査は $300\mu\text{m}$ 以上のものを対象としてきたが、今後は大きく対象を変更し、数十 μm レベルまで測定していくことこそが、MPs の真の環境中挙動や生態リスクを評価するには必要不可欠と考えられる。

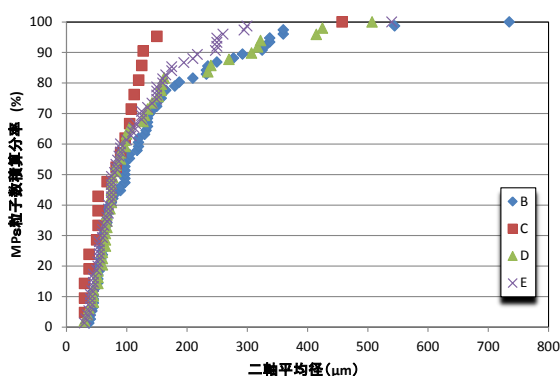


図 4.13 鶴見川四地点における MPs の粒子数粒径分布

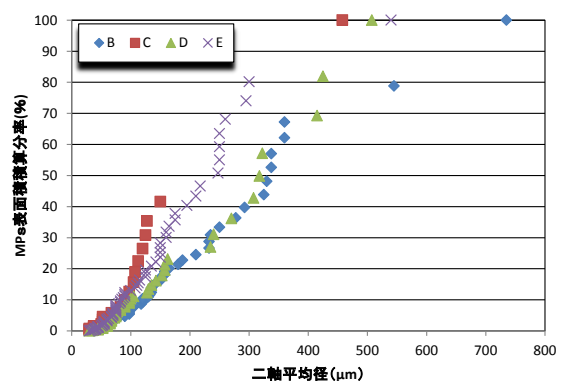


図 4.14 鶴見川四地点における MPs の表面積粒径分布

4.4.3 鶴見川河川水中のMPs以外の新規濁態汚染物質の探索

本事業は河川水中MPsの調査であるが、顕微FTIRのMCR機能を利用してMPsと比重に近い懸濁態物質(マトリックス成分)についても同定を行った。その結果、D地点において図4.2に示すように

多数の黒い物質が確認された。この物質は炭素と推定されたが、他の地点からはこれほど多くは検出されなかった。しばらく上流地点には大規模なBBQ場があったことから、BBQに伴う炭が流れてきていると考えられた。炭はMPsに該当しないが、多くの科学物質を吸着する能力に優れている反面、生物に摂取された場合、その生物利用性 (bioavailability) によっては水生生物に大きな毒性を誘導するベクターになりうる。現在、MPsの代替物質として洗顔料には炭を使用している製品も多い。今後、このような炭についても生態リスクを評価する必要があると思われる。

一方、C地点からは図4.3のようにアスベスト様物質が多数検出された。本研究では大気環境で規制されている定義のアスベストか否かの詳細調査は行わなかった。しかし、天然の河床にもアスベストは存在していることが知られている。また、アスベストが使用された建築物の解体工事に伴う大気拡散については固定や隔離等の対策工法で厳しく管理されているが、土壌に落下した一部のアスベストが雨水等で河川に流れ込むケースは考えられていない。今回、C地点のみからアスベストが検出され、そのほかの地点から検出されなかったことも考えると、付近で解体工事を行い、その一部が流れ込んでいた可能性もあり、アスベストであった可能性は赤外スペクトルの観点からも否定できない。事実、横浜市環境創造局の調査によれば、調査地点付近の緑区三保付近の大気中からアスベストが調査年には必ず検出されている。いずれにしても、顕微FTIRの使用はMPs以外の新規の汚染物質の探索の可能性も含まれていることが示唆された。

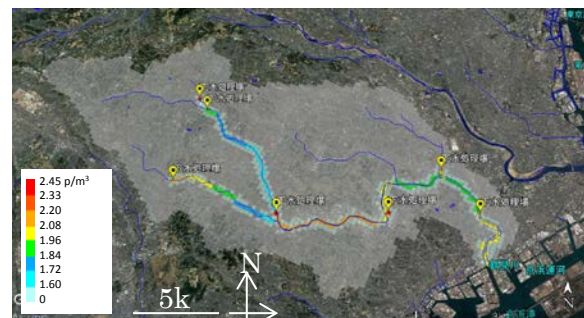


図 4.15 鶴見川河川水中洗顔料由来PE-MPs予測濃度分布

4.5 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来及び口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs) の鶴見川水中濃度予測及び洗顔料由来の河川水中PE-MPs寄与率推定

4.5.1 AIST-SHANELを用いた洗顔料由来ポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs) の鶴見川水中濃度予測及び洗顔料由来の河川水中PE-MPs寄与率推定

図 4.15 に洗顔料由来の PE-MPs の予測濃度分布を、図 4.16 に洗顔料由来 PE-MPs 予測濃度及び PE-MPs 実測値の縦断方向変化を示す。下水処理場が流入していない上流部分は 0 個/m³となっているが、実測値では 80 個/m³ 検出された。これは実測結果のカフェイン/クロタミトン比の結果と同様に、下水処理水以外の生活排水の流入のためと推測された。推定値は、下水処理水が鶴見川に流入するたびに濃度が増加する傾向が見られたが、下水処理水が流入した中流以降の濃度範囲は 1.3~

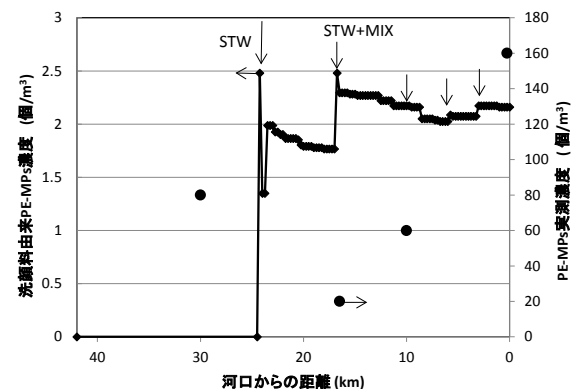


図 4.16 鶴見川河川水中洗顔料由来PE-MPs予測濃度及びPE-MPs実測値の縦断方向変化

表 4.1 鶴見川河川水中 PE-MPs に対する洗顔料由来 PE-MPs の推定寄与率

	B地点	C地点	D地点	E地点
PE粒子実測濃度(≥20μm)	9	39	59	157
PE粒子実測濃度(≥254μm)	3	0	20	20
STP経由洗顔料由来PE粒子推定濃度(≥254μm)	0	2.3	2.2	2.2
STP経由洗顔料由来PE粒子寄与率(%)	0	6.2	3.7	1.2
STP経由洗顔料由来PE粒子寄与率(%)	0	---	11	11

2.5 個/m³であり、低濃度で安定していた。この推定値の妥当性については、現段階では確認が困難である。本事業の一部であった下水及び下水処理水中 MPs 濃度データが明らかになれば、本推定の妥当性が確認できるものと期待される。一方、実測値は河口域で最大 157 個/m³まで増加し、異なる傾向を示した。この原因として実測値は洗顔料由来以外の PE-MPs が下水処理水中に含まれているほか、面源由来も含まれていることが推定された。仮に、本推定値が妥当であると仮定した場合、鶴見川水中の PE-MPs 全体に占める洗顔料由来 PE-MPs 寄与率を表 4.1 に示す。この結果から全河川水中 PE-MPs に対する寄与率が最も高いのは C 地点の 6.2% と推定された。河川や下水の流下過程で粒径が大きく変化しないと仮定した場合、粒径も考慮すると寄与率が最も大きかったのは D 及び E 地点で 11% であった。今回の推定条件は、洗顔料製品中濃度を調査した文献では最高濃度の 20860 個/g とし、河川水中での沈降も無視しており、河川水中濃度を最悪のケースで推定した。それにもかかわらず、寄与率が 6.2% あるいは 11% であったということは、企業の自主規制によるスクラブの代替対策の効果が大きく反映していると推定された。また、今回の推定では洗顔料製品中の 6.5% が PE-MPs を含むと設定しており、仮に自粛せず 65% の製品に含まれる場合は洗顔料由来の PE-MPs 寄与率は 61.3% もしくは 52.3%、90% の製品に含まれる場合は 68.6% 及び 60.2% と高い寄与率であったと推定された。また、今回の結果から洗顔料由来の PE-MPs の寄与率が小さかったことから、今後河川水中の PE-MPs を低減するためには、洗顔料由来以外の発生源の抑制が重要であることも示唆された。

4.5.2 口紅中 PE-MPs 測定による含有量把握

三種類の口紅中の MPs を前処理後、顕微鏡にて確認した結果、粒径 10 μm 前後の均一な粒径のきれいな薄青色の粒子が観察され、PE-MPs と判定された。この粒子をカウントした結果、 2.86×10^8 個/g、 1.79×10^8 個/g 及び 1.46×10^8 個/g 観察された。メーカーの情報では、口紅中には 3~16% の PE-MPs が含まれていることが報告されている。この情報を基に、PE-MPs の粒径を 10 μm と仮定し、比重を 0.93 g/cm³ として粒子数に変換すると 6.14×10^7 ~ 3.32×10^8 個/g となった。これらの結果から、今回の実測結果はメーカーの情報と同等レベルであったことから、実測値の妥当性を確認し、シミュレーションではこれら三つの実測値の算術平均値を製品中 PE-MPs 含有濃度として採用した。

4.5.3 AIST-SHANEL を用いた口紅由来のポリエチレンマイクロプラスチック (PE-MPs) の鶴見川水中濃度予測

図 4.17 に 4.5.2 の濃度を適用した鶴見川河川水中 PE-MPs 濃度分布を、図 4.18

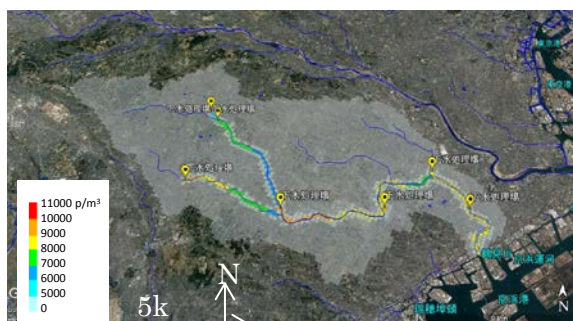


図 4.17 鶴見川河川水中口紅由来 PE-MPs 予測濃度分布

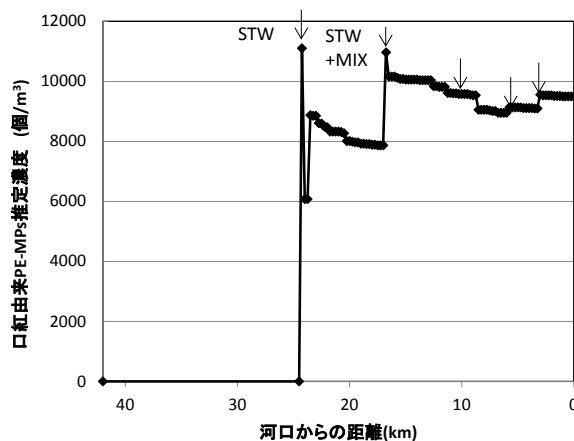


図 4.18 鶴見川河川水中口紅由来 PE-MPs 予測濃度

に予測濃度の縦断方向変化を示す。濃度変化傾向は、洗顔料由来のPE-MPsと同様になったが、濃度レベルが6000～11100個/m³と著しく高濃度になった。実測では20 μm以上のPE-MPsもしくはMPsを対象としたが、海水の影響により濃度が増加した河口域での最高濃度1471個/m³に比較しても4.1～7.5倍に相当した。世界的にも、10 μmレベルのMPsの調査事例はFTIRでは測定が不可能な領域なため、存在せず、今回の推定値が妥当なのかは不明である。今後、顕微ラマン分光法を使用した新しい分析技術の開発と調査の必要性が示唆された。しかし、一般的に粒径の小さいMPsほどその濃度は増加することが議論されており、今回の推定値は大きく間違っていない可能性も否定できない。いずれにしても、今後はより微細なMPsの調査が必要であり、その結果に応じて微細MPsの毒性試験に基づく生態リスク評価、ヒトの健康リスク評価が必須となると思われる。

5. まとめと今後の課題

本事業の成果と今後の課題を整理すると以下のようになる。

- (1) 河川水中20 μm以上のMPsの調査デバイスを開発し、調査方法を確立するとともに、顕微FTIRを用いた自動同定定量分析手法を確立した。
- (2) 関東地方の18カ所の下水処理場にて、流入下水及び下水処理水中のMPsを採取した。分析は顕微FTIRの納期の遅れのため、現在実施中である。
- (3) 下水中のMPs及びMPs状物質の日内変動調査を行い、目視による方法と顕微FTIRによる方法で実施した。その結果、目視結果においてもヒトの行動パターンに対応したMPs状物質の濃度変化及び組成変化が見られた。しかし、顕微FTIRによるMPs濃度と大きく異なったため、目視による方法は精度が低いことが明らかとなった。顕微FTIRによるMPs濃度は朝7時の下水中で4180 個/m³が検出され、9時、18時、21時においても約2000 個/m³と高濃度で従来よりも高濃度で検出された。この原因は、100 μm以下の粒径のMPsが全体の約90%を占めていたためであった。ポリマー組成については従来の調査と同様にアルキド樹脂、PET、ポリエチレン、ポリプロピレンが主要であったが、ナイロンらしきものも多数確認された。現在、詳細な同定確認を行っている。
- (4) 鶴見川河川水中の20 μm以上のMPsを縦断方向に測定した結果、源流域ではコンタミと思われるMPsが20 個/m³確認され、生活排水や下水処理水の流入等により、下流に向けて濃度やポリマー数は増加し、河口域で最高濃度の1471 個/m³が検出された。また、河口域は人工香料の濃度から海水の混在が確認され、海域由来のナイロン、ポリビニルアセテート、ABS樹脂及びポリウレタン樹脂が高濃度で検出された。検出されたMPsの粒径分布も世界で初めて明らかとなり、メディアン径は約100 μmという従来の調査方法では検出できないレベルのMPsが大半を占めた。また、FTIRのMCR分析により、鶴見川河川水には、BBQ由来と思われる炭粒子や建設作業由来と考えられるアスベスト状物質も確認された。
- (5) AIST-SHANELを用いて鶴見川河川水中の下水処理水由来の洗顔料及び口紅由来のPE-MPs濃度を推定した。その結果、洗顔料由来の寄与率は最悪のケースの推定でも6.2%もしくは11%と低く、企業による自主規制の効果が表れていた。したがって、今後の河川水中MPs濃度の低減には、そのほかの発生源対策の必要性が明らかとなった。一方、口紅由来のPE-MPsは粒径が10 μm程度と小さく、推定河川水中濃度も6000～11100個/m³と本調査結果の4.1～7.5倍に相当した。今後、10 μm程度のより微細なMPsの測定技術の開発と環境調査及びその結果に伴う毒性試験や生態リスク、ヒト健康リスク評価の必要性が示唆された。

今後の予定として、国際学会誌に論文として本事業で開発した調査・分析手法及びそれを用いたモニタリングで得られた世界に先駆けての新しい成果を投稿し、世界的なMPs問題の解決を先導していくとともに、将来のアジアの水圏環境保全のため、各国の政府を超越した、水圏研究を推進していく国際研究機関の設置をアジアの研究者とともに目指していきたい。

6. 参考文献

- 1) Buchanan, JB. (1971): Pollution by synthetic fibres. *Mar. Pollut. Bull.* 2:23, pp.17~32
- 2) Carpenter, EJ, Smith, KL. (1972): Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, 175, pp.1240~41
- 3) Colton JB, Knapp FD, Burns BR. (1974): Plastic particles in surface waters of the northwestern Atlantic. *Science*, 185, pp.491~97
- 4) Wong CS, Green DR, Cretney WJ. (1974): Quantitative tar and plastic waste distributions in the Pacific Ocean. *Nature*, 247, pp.30~32
- 5) Mandom (2003): News Release, <https://www.mandom.co.jp/release/pdf/2003080001.pdf>
- 6) National Oceanic and Atmospheric Administration (2015): Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments, https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf
- 7) Kataoka, T, Nihei, Y, Kudou, K and Hinata, H. (2019): Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan, *Environ Pollut*, 244, pp. 958~965
- 8) Baldwin, AK, Corsi, SR and Mason SA. (2016): Plastic debris in 29 Great lakes tributaries: relations to watershed attributes and hydrology, *ES&T*, 50, pp. 10377~10385
- 9) Murphy, F, Ewins, C, Carbonnier, F and Quinn, B. (2016): Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment, *ES&T*, 50, pp. 5800~5808
- 10) Vianello, A, Boldrin, A, Guerriero, P, Moschino, V, Rella, R, Sturaro, A and Ros, LD. (2013): Microplastic particles in sediments of lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 130, pp. 54~61
- 11) Essel, R, Engel, L, Carus, M, and Ahrens, RH. (2015): Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany, Umweltbundesamt, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_64_2015_sources_of_microplastics_relevant_to_marine_protection_1.pdf
- 12) Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW), Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG), Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), and Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz (LfU RLP) (2018): Mikroplastik in Binnengewässern Süd- und Westdeutschlands, https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuvpubl/6_sonderreihen/L%C3%A4nderbericht_Mik

roplastik_in_Binnengew%C3%A4ssern.pdf

- 13) Department for Environment, Food & Rural Affairs (2018): Press release, World leading microbeads ban comes into force, <https://www.gov.uk/government/news/world-leading-microbeads-ban-comes-into-force>
- 14) Congress.gov (2015): Microbead-Free Waters Act of 2015, <https://www.congress.gov/bill/114th-congress/house-bill/1321/text>
- 15) CBC news websites (2018): Microplastics found in 93% of bottled water tested in global study, <https://www.cbc.ca/news/technology/bottled-water-microplastics-1.4575045>
- 16) 環境省 (2016): 平成 28 年度 漂着ごみ対策総合検討業務報告書, http://www.env.go.jp/water/marine_litter/report_h28/enganmain6.pdf
- 17) 美肌マニアwebsite(2019): 成分検索, <https://bihada-mania.jp>
- 18) Lei, K, Qiao, F, Liu, Q, Wei, Z, Qi, H, Cui, S, Yue, X, Deng, Y and An, L. (2017): Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China, *Mar. Pollut. Bull.*, 123, pp. 122~126
- 19) 雪岡聖・田中修平・鈴木裕織・王夢澤・鍋谷佳希・藤井滋穂・高田秀重. (2016): パーソナルケア製品中のスクラブ剤として使用されているマイクロプラスチックの含有量の調査, *環境衛生工学研究*, 30, 3, pp. 86~89
- 20) Guerranti, C, Martellini, T, Perra, G, Scopetani, C and Cincinelli, A. (2019): Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans, *Environ. Toxicol. pharma.*, 68, pp. 75~79
- 21) Nakada, N, Kiri, K, Shinohara, H, Harada, A, Kuroda, K, Takizawa, S and Takada, H (2008): Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage, *ES&T*, 42, pp. 6347~6353

・助成事業者紹介

亀田豊

現職： 千葉工業大学

主な著書： 水理公式集（編著） （出版社 土木学会、2018年）